

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080251

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
B32B 5/28
B32B 27/38
C08J 5/24
C08K 5/50
C08K 5/5313

(21)Application number : 10-249584

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 03.09.1998

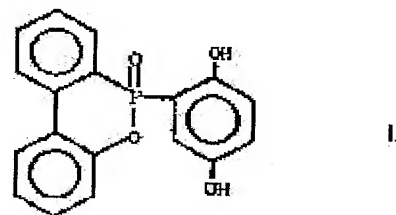
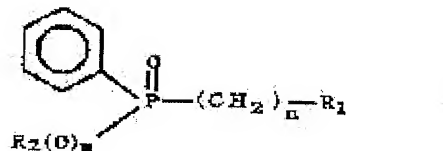
(72)Inventor : KOMORI KIYOTAKA
OGASAWARA KENJI
ITO NAOKI
NOGAMI KOICHI
ASANO TAKUYA

(54) PHOSPHORUS-MODIFIED FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION AND MOLDED PRODUCT AND LAMINATE USING THE PHOSPHORUS-MODIFIED FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having good flame retardancy, capable of being easily produced at a low cost and having excellent heat resistance and flame resistance by mixing an epoxy resin with a specific phosphorus- containing compound and a curing agent.

SOLUTION: This phosphorus-modified flame-retardant epoxy resin composition having a phosphorus content of 0.5-13 wt.% and preferably not containing a halogen comprises (A) an epoxy resin, (B) a phosphorus-containing compound of formula I [R1 is a compound containing two or more phenolic OH groups; (n) is 0-3; R2 is a 1-8C alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, an aryl or the like, or R2 forms a ring together with P; (m) is 0 or 1] or formula II preferably in an amount of 10-100 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A, (C) a curing agent in a (component A + component B)/(component C) weight ratio of (1-80)/1, and, if necessary, (D) 5-300 pts.wt. of (i) one or more other components and/or (ii) a filler.



2/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80251

(P2000-80251A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 F 0 7 2
B 3 2 B 5/28		B 3 2 B 5/28	Z 4 F 1 0 0
	27/38		4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C
C 0 8 K 5/50		C 0 8 K 5/50	

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-249584

(22) 出願日 平成10年9月3日 (1998.9.3)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 古森 清孝

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 小笠原健二

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 100111556

弁理士 安藤 淳二 (外 1 名)

最終頁に続く

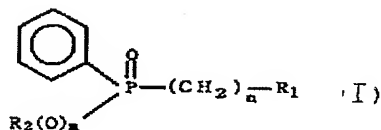
(54) 【発明の名称】 リン変性難燃性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法およびそのリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を用いた成形品および積層体

(57) 【要約】

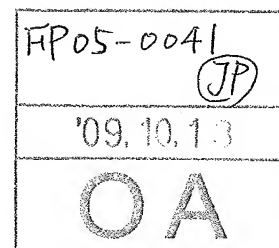
【課題】 良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造でき、しかも、耐熱性や難燃性に優れたリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 本発明のリン変性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有する難燃性エポキシ樹脂組成物において、下記化学構造式(I)

【化1】



は、P原子と共に環を形成してもよく、m は、0または1である) で表されるリン含有化合物を含有することを特徴とする。

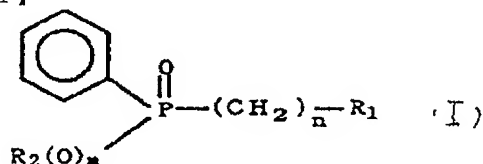


(式中、R1は2個以上のフェノール性OH基を含む化合物、nは、0乃至3の整数である。又、R2は1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基またはアリール基または1～18個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ置換アルキル基またはアリール基であり、R2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有する難燃性エポキシ樹脂組成物において、下記化学構造式(I)

【化 1】



(式中、R1は2個以上のフェノール性OH基を含む化合物、nは、0乃至3の整数である。又、R2は1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基またはアリール基または1～18個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ置換アルキル基またはアリール基であり、R2は、P原子と共に環を形成してもよく、mは、0または1である)で表されるリン含有化合物を含有することを特徴とするリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 100重量部のエポキシ樹脂当たり10～100重量部の化学構造式(I)で表されるリン含有化合物を含有し、その際全体のエポキシ樹脂および化学構造式(I)で表されるリン含有化合物と硬化剤との重量比が(1～80):1である請求項1に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 ハロゲンを含むしない請求項1または2に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 5～300重量部のリン不含エポキシ樹脂を含有する請求項1～3のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 5～300重量部のその他の成分および/または充填剤を含有する請求項1～4のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項5記載の充填剤が無機充填材であるリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項6記載の無機充填材が水酸化物であるリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

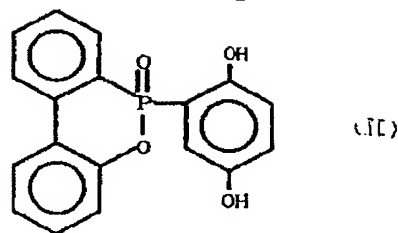
【請求項 8】 0.5～13重量%のリンを含有する請求項1～8のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】 1～6重量%のリンを含有する請求項1～8のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】 促進剤を含有する請求項1～9のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】 下記化学構造式(II)

【化 2】



で表される化合物を含有する請求項1～10のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

10 【請求項 12】 エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、化学構造式(I)で表されるリン含有化合物とエポキシ樹脂と硬化剤を用いてリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を製造することを特徴とするリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 13】 エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、第一反応段階でエポキシ樹脂を化学構造式(I)で表されるリン含有化合物と反応させ、次いで第二反応段階で硬化剤を用いて反応生成物をリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物に転換することを特徴とするリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

20 【請求項 14】 第一反応段階を溶媒中で行う請求項13に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 15】 非プロトン性極性溶媒、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジアルキルエーテル、グリコールエーテル、ケトン類および/またはエステル類を使用する請求項14に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 16】 使用される溶媒が、ハロゲン化炭化水素、脂肪族、脂環式および/または芳香族炭化水素のそれぞれまたはそれらの混合物である請求項14に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 17】 第一反応段階の反応を、0～+250℃の温度で実施する請求項13～16のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

30 【請求項 18】 反応を100～200℃の温度で実施する請求項17に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 19】 第二反応段階の反応を、0～200℃の温度で実施する請求項13～18のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 20】 反応を100～180℃の温度で実施する請求項19に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

50 【請求項 21】 請求項1～11のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物または請求項12～20のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法に

より製造されたエポキシ樹脂組成物を用いた成形品、成形組成物、コーティング材料、樹脂付き銅箔および積層体。

【請求項 22】 請求項 1～11 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物または請求項 12～20 のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法により製造されたリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を用いて製造される繊維、不織布または織布の状態の無機または有機強化材料を基材とするプレプレグおよび積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物、その製造方法およびその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在エポキシ樹脂は、良好な熱的、機械的および電気的特性を有する成形組成物およびコーティング材料の製造に使用されている。これらは、電気および電子部品の封入に適しており、そして浸漬および含浸工程に適している。電気工学分野では、使用されるエポキシ樹脂組成物は主として難燃化処理される。

【0003】一般にエポキシ樹脂組成物は、臭素含有芳香族化合物、特にテトラプロモビスフェノール A を用いて難燃化処理されている。完全に臭素化された難燃性付与剤を使用した場合には、成形組成物が自己消火性となることを保証するために、約 20% の臭素含有量が必要となる。相乗剤として、三酸化アンチモンがしばしば使用される。火災の際には、臭化水素が放出され、これは腐食による被害をもたらす。不利な条件下では、ポリ臭素化されたジベンゾダイオキシンおよびフランが形成されることがある。従って、臭素化した化合物を添加しないで要求される難燃性を達成することのできるエポキシ樹脂組成物に対して要望があった。

【0004】エポキシ樹脂組成物の難燃化処理のために、消火作用を有する充填剤、例えば酸化アルミニウム水和物（ドイツ特許出願公開第 35 40 524 号明細書）が提案されている。さらに、ポリリン酸アンモニウムを単独でまたは酸化アルミニウム水和物と組み合わせて添加することにより、適当な難燃性を達成することができる。ポリリン酸アンモニウムの代わりに、赤リンも使用することができる（ドイツ特許出願公開第 17 45 796 号明細書）。

【0005】難燃性プラスチック添加剤として、多数の液体有機リン化合物がこれまでに提唱されている。しかしながら、これらの系の欠点は、これらの添加剤の著しい「可塑化作用」にある。硬化したエポキシ樹脂の場合には、可塑化作用は、ガラス転移温度の著しい低下に現れ、さらに、成形品において、ドリル加工性、摩耗性が

低下する。

【0006】エポキシド官能性ホスホン酸エステルを用いてエポキシ樹脂を難燃化処理を図ることができるが、ホスホン酸エステルの合成が非常に複雑になる。さらにリン変性エポキシ樹脂は、ポリエポキシド化合物をホスホン酸又はホスフィン酸の無水物と反応させることによって得ることができ、そして著しく良好な難燃性を示す。リン含有ジカルボン酸またはリン含有カルボン酸無水物は、ホスホン酸無水物よりも容易に工業的に得ることができ、これらは、例えばポリエステル繊維の難燃化処理に使用されている。さらに、良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造ができ、リン含有量を変化させることのできるリン変性エポキシ樹脂組成物については、特許公開平成 10 年第 36636 号に示されている。しかしながら開示されている樹脂骨格は、脂肪鎖の比率が高く、耐熱性や難燃性に劣ることがある。

【0007】

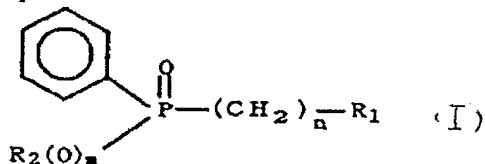
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造でき、しかも、耐熱性や難燃性に優れたリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この課題は、下記化学構造式(I)

【0009】

【化 3】



【0010】で表されるリン含有化合物を含有する、冒頭に述べた種類のリン含有エポキシ樹脂組成物により達成される。

【0011】このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、100重量部のエポキシ樹脂当たり、好ましくは10～100重量部の化学構造式(I)または(II)で表されるリン含有化合物を含有し、その際全体のエポキシ樹脂および化学構造式(I)で表されるリン含有化合物と硬化剤との重量比は、(1～80):1である。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、ハロゲン含有しないことが好ましい。

【0012】このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、5～300重量部のリン不含エポキシ樹脂を含有することが好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、5～300重量部のその他の成分および/または充填剤を含有することが好ましい。前記充填剤が無機充填材で、さらに、無機充填材が水酸化物であることが好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、

10

20

30

40

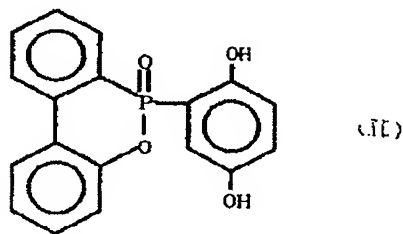
50

0.5～13重量%のリンを含有することが好ましい。

【0013】このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、1～6重量%のリンを含有することが特に好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、促進剤を含有することが好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、下記化学構造式(II)

【0014】

【化4】



【0015】で表される化合物を含有することが好ましい。本発明は、同様にエポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、化学構造式(I)で表されるリン含有化合物とエポキシ樹脂と硬化剤を用いてリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を製造するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法にも関し、さらには、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、第一反応段階でエポキシ樹脂を、化学構造式(I)で表されるリン含有化合物と反応させ、次いで第二反応段階で硬化剤を用いて反応生成物をリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物に転換することからなる上記方法にも関する。

【0016】この第一反応段階は、無溶媒でも、溶媒中でも実施することができる。溶媒中で実施する場合、使用することのできる非プロトン性極性溶媒は、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジアルキルエーテル、グリコールエーテル、ケトンおよび/またはエステル、その他メトキシプロパノール、ハロゲン化炭化水素、脂肪族、脂環式および/または芳香族炭化水素のそれぞれまたはそれらの混合物が溶媒として使用できる。また、第一反応手段が終了した後に溶媒を冷却を兼ねて添加しても良い。

【0017】第一反応段階の反応は、好ましくは0～+250℃の温度で行われる。この反応は100～200℃の温度で行うことが特に好ましい。第二反応段階の反応は、好ましくは0～200℃の温度で行われる。この反応は100～180℃の温度で行うことが特に好ましい。本発明は、さらに新規のエポキシ樹脂組成物を用いた成形品、成形組成物、コーティング材料、樹脂付き銅箔または積層体を使用する方法にも関する。

【0018】本発明は、さらに得られたエポキシ樹脂組成物を使用して製造される、繊維、不織布または織布の状態の無機または有機強化材料を基材とするプレプレグおよび積層板にも関する。

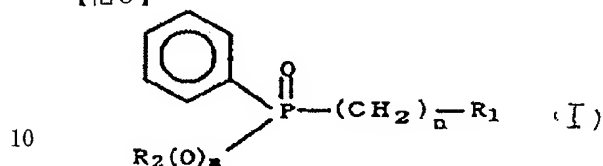
【0019】

【発明の実施の形態】

【0020】本発明において使用されるリン含有化合物は、下記化学構造式(I)

【0021】

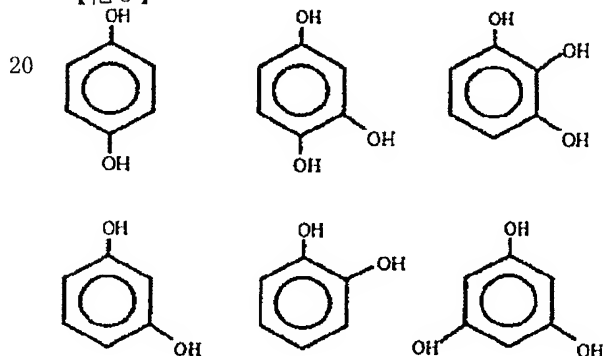
【化5】



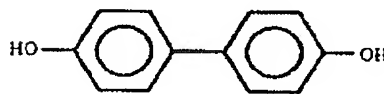
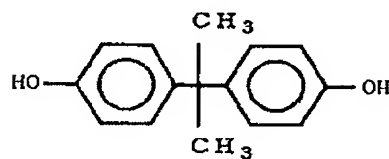
【0022】で表される化合物で、エポキシ樹脂と反応性を有するもので、式中、R1は2個以上のフェノール性OH基を含む化合物、nは、0乃至3の整数で、R1としては、例えば下記化学構造式群A

【0023】

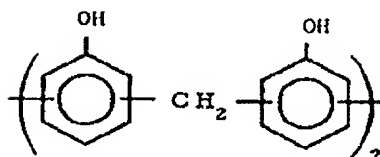
【化6】



30



40



【0024】などで示されるものがある。さらに、R2は1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基またはアリール基または1～18個の炭素原子を有するアル

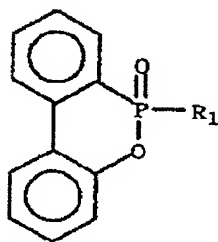
50

7

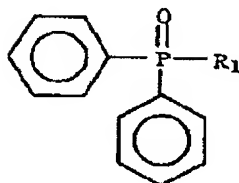
キルまたはアルコキシ置換アルキル基またはアリール基であり、R₂は、P原子と共に環を形成してもよく、mは0または1で、例えば、下記化学構造式群B

【0025】

【化7】



B



【0026】などで示される。また、リン化合物は、ホスフィンオキシドとベンゾキノンの反応やホスフィンオキシドとアリール基を有する多官能フェノールとの反応によって得られる。

【0027】本発明において使用されるハロゲン不含のエポキシド化合物（以下、ポリエポキシド化合物ともいう）は、飽和または不飽和であることができ、そして脂肪族、脂環式、芳香族および／またはヘテロ環式であることができる。さらに、これらは、混合または反応条件下に妨げとなる副反応を生じない置換基、例えばアルキルまたはアリール置換基、エーテル基等を含有してもよい。異なるポリエポキシド化合物の混合物を使用することもできる。これらのポリエポキシド化合物の平均分子量Mnは、約9000までであることができるが、一般には約150～4000である。

【0028】これらのポリエポキシド化合物は、例えば多価、好ましくは二価アルコール類、フェノール類、これらのフェノール類の水素化生成物および／またはノボラック類（酸性触媒の存在下における一価または多価フェノール類、例えばフェノールおよび／またはクレゾール類とアルデヒド類、好ましくはホルムアルデヒドの反応生成物）を基材とするポリグリシジルエーテルであり、これらは公知の方法、例えばポリオールをエピクロロヒドリンと反応させることによって得られる。

【0029】好適な多価フェノール類の例は、レゾルシノール、ヒドロキノン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、ジヒドロキシジフェニルメタン（ビスフェノールF）の異性体混合物、4、

8

4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）イソブタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ第三ブチルフェニル）プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテルである。

10 【0030】ここでは、ビスフェノールAおよびビスフェノールFが好ましい。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルも、ポリエポキシド化合物として好適である。このような多価アルコールの好ましい例は、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ポリアルケレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンおよびペンタエリトリールである。

【0031】その他の好適なポリエポキシド化合物は、（ポリ）グリシジルエステルであり、これらはエピクロロヒドリンまたは同様のエポキシ化合物を、脂肪族、脂環式または芳香族ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、アジピン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸またはヘキサヒドロフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および二量化した脂肪酸と反応させることにより得られる。これらの例は、ジグリシジルテレフタレートおよびジグリシジルヘキサヒドロフタレートである。

【0032】分子鎖に沿ってランダムに配置されたエポキシド基を含有するポリエポキシド化合物であって、これらのエポキシド基を含有するオレフィン性不飽和化合物、例えばアクリル酸またはメタクリル酸のグリシジルエステルを使用した乳化共重合により製造することができるポリエポキシド化合物は、いくつかの場合には有利に使用することができる。

【0033】その他の使用することのできるポリエポキシド化合物の例は、ヘテロ環系に基づく化合物であり、例えばヒダントインエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートおよび／またはそのオリゴマー、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノジフェニルエーテル、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルエーテル、テトラキス（4-グリシジルオキシフェニル）エタン、ウラゾールエポキシド、ウラシルエポキシド、オキサゾリジノン変性エポキシ樹脂である。その他のポリエポキシドは、芳香族アミン、例えばアニリン、例えばN,N-ジグリシジルアニリン、ジアミノジフェニルメタンおよびN,N'-ジメチルアミノジフェニルメタンまたはN,N'-ジメチルアミノジフェニルスルホンを基材とするものである。その他の好適なポリエポキシド化合物は、Henry Lee and Kris Nevilleによる"Handbook of Epoxy R

esins", McGraw-Hill Book Company, 1967, Henry Lee による論文"Epoxy Resins", American Chemical Society, 1970, Wagner/Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag (1971), 5th edition, 174 ff., "Angew. Makromol. Chemie", Vol. 44 (1975), pages 151 to 163, ドイツ特許出願公開第27 57 733 号明細書およびヨーロッパ特許出願公開第0 384 939 号明細書に記載されている。

【0034】好ましく使用されるポリエポキシド化合物は、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールSを基材とするビスグリシジルエーテル（これらのビスフェノール類とエピクロロ（ハロ）ヒドリンの反応生成物）またはそれらのオリゴマー、フェノールホルムアルデヒドおよび／またはクレゾールホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸および／またはヘキサヒドロフタル酸およびトリメリト酸のジグリシジルエステル、芳香族アミンおよびヘテロ環式窒素塩基のN-グリシジル化合物、例えばN, N-ジグリシジルアニリン、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN, N, N', N'-テトラグリシジビス（p-アミノフェニル）メタン、ヒダントインエポキシ樹脂およびアラキッド（aracid）エポキシ樹脂、および多価脂肪族アルコール、例えば1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパンおよびポリアルキレングリコールのジ-およびポリグリシジル化合物である。

【0035】さらにオキサゾリジノン変性エポキシ樹脂も好適である。これらの化合物は、公知である（"Angew. Makromol. Chem.", Vol. 44 (1975), pages 151 to 163, および米国特許第3 334 110 号参照）。これらの好ましい例は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとジフェニルメタンジイソシアネートとの（好適な促進剤の存在下における）反応生成物である。新規のコーティング組成物の製造に関しては、ポリエポキシ樹脂は、単独でまたは混合物として存在することができる。ここで使用する「硬化」という用語は、一般に同時に造形を伴った可溶性、可溶融性ポリエポキシドからの固体の不溶性、不融性の三次元的に架橋した生成物への転換を意味しており、例えば含浸構造、コーティングおよび接着結合を与える。

【0036】使用することのできる硬化剤の例は、脂肪族、脂環式、芳香族およびヘテロ環式アミン、例えばビス（4-アミノフェニル）メタン、アニリンホルムアルデヒド樹脂、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパ

ン、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン（イソホロンジアミン）、ポリアミドアミン、ポリフェノール類、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）およびフェノールアルデヒド樹脂、ポリカルボン酸およびその無水物、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、およびピロメリト酸二無水物である。さらに、触媒的硬化剤、例えばシアノグアニジン、またはフリーデルクラフツ触媒、例えば三フッ化ホウ素を使用することも可能である。

【0037】硬化剤としてアミンを使用する場合には、それらは、通常エポキシド当量当たり0. 35~1. 25当量の量で使用される。ポリカルボン酸またはその無水物の場合には、エポキシド当量当たり0. 4~1. 1当量が使用される。特に好適な促進剤は、イミダゾール誘導体、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールおよび2-ヘプタデシルイミダゾールであり、そしてホスフィン、金属セッケンおよびアセチルアセトナトも好適である。

【0038】好適な反応性希釈剤は、例えばエピクロロヒドリンと反応する低分子量の単または多官能性アルコールである。ポリエポキシド化合物とリン含有ジカルボン酸またはリン含有カルボン酸無水物の当量の比率を変化させることによって、新規の樹脂のリン含有量を調整することができる。当量比は、好ましくは1 : 0. 1から1 : 0. 8であり、特に好ましくは1 : 0. 1から1 : 0. 4である。エポキシ樹脂とリン含有ジカルボン酸またはリン含有カルボン酸無水物との反応により、依然として可溶性および／または可溶性であるリン変性エポキシ樹脂が得られ、これは、場合によっては溶液中であっても貯蔵安定性であり、取り扱いが容易である。

【0039】溶媒を使用する場合には、それらは非プロトン性であり、好ましくは極性である。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、エーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1~6個の炭素原子を有する場合によっては分岐したアルキル基を有するモノアルコールのエチルグリコールエーテル、プロピレングリコールエーテル、ブチルグリコールエーテル、ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エステル、エチルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールアセテートおよびメトキシプロピルアセテート、メトキシプロパノール、その他ハロゲン化炭化水素および脂環式および／または芳香族炭化水素であり、これらのうちヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエンおよびジキシレン等の溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独でまたはそれらの混合物として使用することができる。

【0040】このエポキシ樹脂組成物は、好ましくはガ

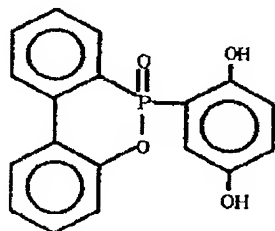
ラス布またはガラス繊維で強化される。このエポキシ樹脂組成物は、充填剤、例えば、メラミン、リン成分の難燃剤、無機充填材としてはシリカ、タルク、石英粉末、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等を充填することができ、これらの充填材の量によりリンの含有量を調整することもできる。このエポキシ樹脂組成物は、表面コーティングに使用することができる。これらは、電子部品の封入材料として、また積層体、樹脂付き銅箔、積層板および接着剤用として用いることができる。

【0041】

【実施例】以下の実施例により本発明を説明する。実施例1～実施例10では、下記化学構造式(II)で表されるリン化合物を使用した。

【0042】

【化8】



(II)

【0043】（実施例1）1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA-HQ、三光株式会社製））161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（EPICLON850S、大日本インキ化学工業製）380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、148℃で1時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物をフッ素樹脂シート上に塗布し、冷却することにより固化物を得た。この固化物を粉碎して白色樹脂粉末Aが得られる。得られた白色樹脂粉末A54gとトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤（KA-7752、大日本インキ化学工業株式会社製）9.5gを170℃のホットプレート上でよく混合しながら板状のゲル化物を得た。このゲル化物を2mmのスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170℃70分加熱し、板状の硬化物を得た。

（実施例2）300mLのビーカーに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA-HQ、三光株式会社製））16g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YD128、東都化成製）38g、トリアジン骨格を有するフェノール硬化剤（KA-7052、大日本インキ化学工業株式会社製）9g、トリフェニルホスフィン0.1gを添加し、よく混合する。その後、この混合物を170℃のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を2mmのスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170℃70分加熱し、板状の硬化物を得た。

0分加熱し、板状の硬化物を得た。

（実施例3）300mLのビーカーに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA-HQ、三光株式会社製））16g、グレゾールノボラック型エポキシ樹脂の75%MEK溶液（YDCN704-EK75、東都化成製）59g、ジシアンジアミド1g、トリフェニルホスフィン0.1gを添加し、よく混合する。その後、この混合物を170℃のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を2mmのスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170℃70分加熱し、板状の硬化物を得た。

（実施例4）300mLのビーカーに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA-HQ、三光株式会社製））16g、トリアジン系エポキシ樹脂（TEPIC-S、日産化学製）42g、ジシアンジアミド2g、トリフェニルホスフィン0.1gを添加し、よく混合する。その後、この混合物を170℃のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を2mmのスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170℃70分加熱し、板状の硬化物を得た。

（実施例5）1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA-HQ、三光株式会社製））161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YD128、東都化成製）380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK溶液（KA7052-M60、大日本インキ化学工業株式会社製）89gとメチルエチルケトン55g、樹脂溶液A350gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200μm、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテントは40%であった。このプリプレグを3枚重ね合わせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

（実施例6）1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド（HCA-HQ、三光株式会社製））161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YD128、東都化成製）380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、165℃で1時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。そ

の液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK溶液(KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 67gとメチルエチルケトン50g、樹脂溶液A350gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μ m、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例7) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製) 380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK溶液(KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 45gとメチルエチルケトン45g、樹脂溶液A350gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μ m、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例8) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製) 380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにフェノール硬化剤(タマノール752, 荒川化学株式会社製) 47gをメチルエチルケトン80gに溶解させた後、樹脂溶液A350gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μ m、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリ

プレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例9) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製) 380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の75%MEK溶液(YDCN704-EK75, 東都化成製) 127gとジメチルホルムアミド22g、メチルエチルケトン65gを添加し、よく攪拌し均一な溶液を得た。そこに樹脂溶液A350g、イミダゾール(2E4MZ, 四国化成工業株式会社製) 0.7g、ジシアンジアミド9gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μ m、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例10) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製) 380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK溶液(KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 67gとメチルエチルケトン75g、樹脂溶液A350g、水酸化アルミニウム(ナカライテスク社製) 120gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μ m、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは42%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例11) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製) 380g、ト

リフェニルホスフィン0.5 gを添加し、145℃で2.5 時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 LのフラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 90 gとジメチルホルムアミド25 g、メチルエチルケトン60 gを添加し、よく攪拌し均一な溶液を得た。そこに樹脂溶液A350 g、イミダゾール (2E4MZ、四国化成工業株式会社製) 1.0g、ジシアンジアミド10 gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5 分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例12) 1 Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物 (10 (2,5-ジヒドロキシフェニル) -10 H-9 オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 900 g、トリフェニルホスフィン0.5 gを添加し、145℃で2.5 時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。

その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、*

*メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分81wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 Lのフラスコにジメチルホルムアミド50 g、メチルエチルケトン30 g、水酸化マグネシウム (ナカライテスク社製) 100 gを添加し、さらに、樹脂溶液A350 g、ジシアンジアミド15 gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは42%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(比較例) 300mLのビーカーに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 50 g、ジシアンジアミド3 g、イミダゾール (2E4MZ、四国化成工業株式会社製) 0.1gを添加し、よく混合する。その後、この混合物を170℃のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を2mmのスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170℃70分加熱し、板状の硬化物を得た。

【0044】下記に上記実施例および比較例の樹脂配合を下記表1に示す。

【0045】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例
樹脂溶液Aまたは樹脂溶液B	54				350	350	350	350	350	350	350	350	
一般式II	HCA-HQ	16	16	32									
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	YD128	38									90		50
カルボナールラック型エポキシ樹脂	YDCN704-EK75		59						127				
トリアジン系エポキシ樹脂	TEPIC-S			42									
フェノール硬化剤	KA-7052	9	9										
	KA7052-M60				89	67	45			67			
	タマノール752							47					
ジシアンジアミド	Dicy		1	2					9		10	15	3
トリフェニルホスフィン	TPP	0.1	0.1	0.1									
イミダゾール	2E4MZ							0.7			1.0		0.1
メチルエチルケトン	MEK				55	50	45	80	65	75	60	30	
ジメチルホルムアミド	DMF								22		25	50	
Al(OH)3										120			
Mg(OH)2												100	
合計	63	63	76	76	494	467	440	477	574	612	536	545	53
固形分量	100%	100%	81%	100%	60%	60%	61%	60%	60%	66%	64%	73%	100%
樹脂中リン量	2.5%	2.5%	2.5%	4.1%	2.3%	2.5%	2.6%	2.4%	2.0%	2.4%	2.0%	1.4%	0.0%
水酸化物量(固形分中)									29.9%			27.6%	
一般式II	HCA-HQ	161			161	161	161	161	161	161	161	161	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	YD128	380			380	380	380	380	380	380	380	900	
トリフェニルホスフィン	TPP	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ジメチルホルムアミド	DMF				39	39	39	39	39	39	39	39	
メチルエチルケトン	MEK				77	77	77	77	77	77	77	77	
メトキシプロパノール	PC				129	129	129	129	129	129	129	129	
合計	541.0				785.8	785.8	785.8	785.8	785.8	785.8	785.8	1305.8	
固形分量	100%				69%	69%	69%	69%	69%	69%	69%	81%	
樹脂中リン量	2.9%				2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	1.5%	
反応温度[℃]	148				145	165	145	145	145	145	145	145	
反応時間[分]	60				150	60	150	150	150	150	150	150	

【0046】(評価) 上記実施例1～実施例12及び比較例で得られた板状の硬化物及び積層板を、長さ125mm、幅13mmのテストピースを切り取った。

【0047】Underwriters Laboratories の"Test for Flammability of Plastic Materials- UL 94"に従って、長さ125mm、幅13mmおよび厚さ2mm のテストピース

に対して燃焼挙動のテストを実施した。

【0048】本発明の樹脂組成物を使用した実施例で得られたテストピースは、V-0の評価を得ることができた。比較例のテストピースは、評価不可能であった。

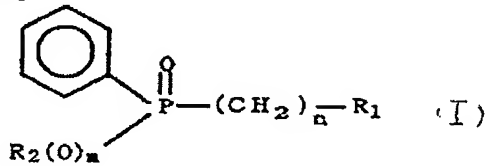
【0049】

【発明の効果】本発明のリン変性難燃性エポキシ樹脂組

成物によると、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物において、下記化学構造式(I)

【0050】

【化9】



10

*

*【0051】で表されるリン含有化合物を含有するので、従来の難燃性エポキシ樹脂組成物に比べ脂肪鎖の比率が少なく、良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造でき、しかも、耐熱性や難燃性に優れたリン変性エポキシ樹脂組成物を提供することができる。さらに、本発明のリン変性エポキシ樹脂組成物を用いて、成形品、成形組成物、コーティング材料、また積層体、樹脂付き銅箔、積層板および接着剤用として用いることができ、耐熱性や難燃性に優れたものを形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 5/5313

C 0 8 K 5/5313

(72) 発明者 伊藤 直樹
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

F ターム(参考) 4F072 AA07 AB09 AC15 AD23 AE07
AF16 AG03 AG17 AH02 AH31
AJ04 AL13

(72) 発明者 野上 晃一
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

4F100 AA00A AA00H AA17A AA17H
AB17B AB33B AH10A AK53A
AK53K AL06A BA01 BA02
BA10A BA10B CA02A CA23A
CC00A DG12A DG15A DH01A
DH02A JJ03 JJ07A

(72) 発明者 浅野 卓也
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

4J002 AA031 CD011 CD021 CD051
CD111 DK007 EF007 EN027
EN037 EN047 EV237 EW146
FD018 FD147 FD159 GF00
GH01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238806

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
B32B 7/12
B32B 27/34
C08G 18/34
C08G 59/18
C08J 7/04
C08K 5/521
C08L 63/00

(21)Application number : 2002-043282

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.2002

(72)Inventor : TANAKA MASARU
ITO TOSHIHIKO

(54) FLAME-RETARDANT AND HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION, ADHERENT FILM USING THE SAME AND POLYIMIDE FILM WITH ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for various printed-wiring boards which is halogen-free, has excellent flame retardance and, simultaneously, excellent adhesion due to the stress relaxation action, a flame-retardant and heat-resistant resin composition useful for adherent films, an adherent film using the same, and a polyimide film with an adhesive.

SOLUTION: The flame-retardant and heat-resistant resin composition comprises (A) a polyamideimide resin having a microphase separated structure composed of a siloxane unit and an alicyclic unit as the soft segments and an aromatic unit as the hard segment, (B) a thermosetting resin, and (C) an organic phosphorus compound. The adherent film has an adhesive layer formed from this flame-retardant and heat-resistant resin composition, and the polyimide film with an adhesive has this adhesive layer formed on a polyimide film.

4/4

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238806

(P2003-238806A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 79/08	Z A B	C 0 8 L 79/08	Z A B C 4 F 0 0 6
B 3 2 B 7/12		B 3 2 B 7/12	4 F 1 0 0
27/34		27/34	4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/34		C 0 8 G 18/34	Z 4 J 0 3 4
59/18		59/18	4 J 0 3 6
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-43282(P2002-43282)

(22)出願日 平成14年2月20日(2002.2.20)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 田中 勝

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番地 日立

化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 伊藤 敏彦

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番地 日立

化成工業株式会社山崎事業所内

(74)代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

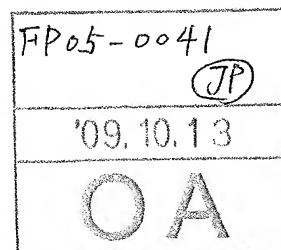
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性耐熱性樹脂組成物、これを用いた接着フィルム及び接着剤付きポリイミドフィルム

(57)【要約】

【課題】 ハロゲンフリーで優れた難燃性を有し、且つ応力緩和作用による優れた接着性を有する各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用な難燃性耐熱性樹脂組成物、これを用いた接着フィルム及び接着剤付きポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】 (A) ソフトセグメントであるシロキサンユニットと脂環族ユニット及びハードセグメントである芳香族ユニットからなり、マイクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂、(B) 熱硬化性樹脂及び(C) 有機リン系化合物を含有する難燃性耐熱性樹脂組成物；この難燃性耐熱性樹脂組成物から形成された接着剤層を有する接着フィルム；及びこの接着剤層がポリイミドフィルム上に形成された接着剤付きポリイミドフィルム。



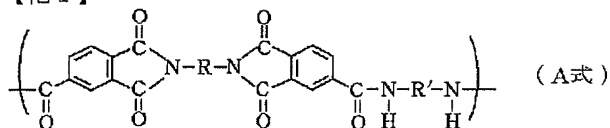
1

2

【特許請求の範囲】

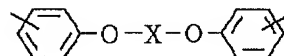
【請求項 1】 (A) 一般式 (A式)

【化 1】



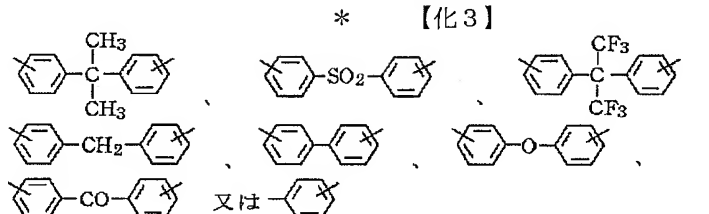
* (式中、R 及び R' は、各々独立に 2 価の有機基を示す。) で示される繰り返し単位を有し、全繰り返し単位中の R 及び R' として、(A1) 下記一般式

【化 2】



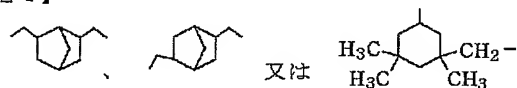
(式中、X は

【化 3】



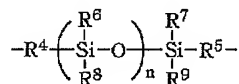
を示す。) で示される基と、(A2) 下記式

【化 4】



で示される基と、(A3) 下記一般式

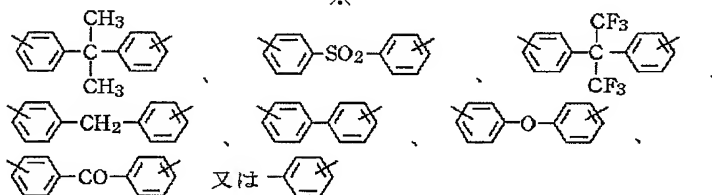
【化 5】



(式中、R⁴ 及び R⁵ は各々独立に 2 価の有機基を示し、R⁶ ~ R⁹ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 18 のアリール基を示し、n は 1 ~ 50 の整数である。) で示される基と、(A4) 下記一般式

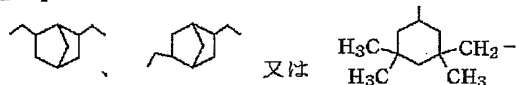
-R¹⁰-(式中、R¹⁰ は、

【化 6】



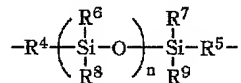
を示す。) で示される基と、(A2) 下記式

【化 9】



で示される基と、(A3) 下記一般式

【化 10】



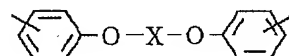
(式中、R⁴ 及び R⁵ は各々独立に 2 価の有機基を示し、R⁶ ~ R⁹ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 18 のアリール基を示し、n は 1 ~ 50 の整

20

を示す。) で示される基の、少なくとも 4 種の 2 価の有機基を有し、ミクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂、(B) 熱硬化性樹脂及び (C) 有機リン系化合物を含有してなる難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、R として (A1) 下記一般式

【化 7】

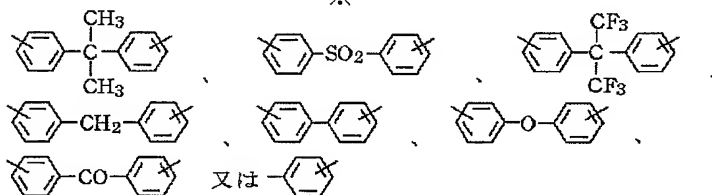


(式中、X は

【化 8】

30

※

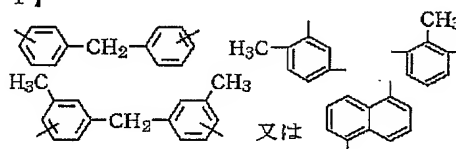


40

数である。) で示される基とを有し、R' として (A4) 下記一般式

-R¹⁰-(式中、R¹⁰ は、

【化 11】



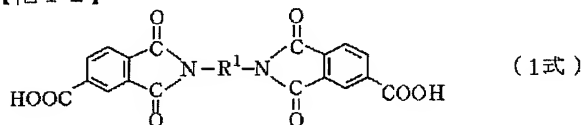
を示す。) で示される基を有する請求項 1 記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分が、芳香族環を 3 個以上有す

50

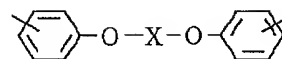
る芳香族ジアミン、脂環式ジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られる下記一般式 (1 式)

【化 1 2】



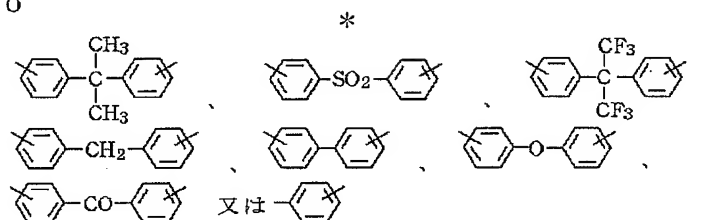
* [式中 R¹ は、

【化 1 3】



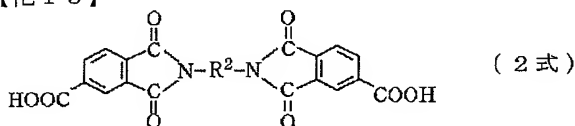
(ただし、X は

【化 1 4】



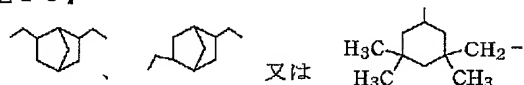
を示す) を示す。] で示される芳香族ジイミドジカルボン酸 (1)、一般式 (2 式)、

【化 1 5】



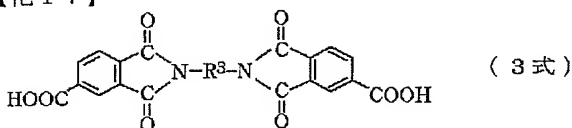
[式中 R² は

【化 1 6】



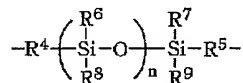
で示される脂環式ジイミドジカルボン酸 (2) 及び一般式 (3 式)

【化 1 7】



[式中 R³ は

【化 1 8】



(ただし R⁴ 及び R⁵ は各々独立に 2 価の有機基を示し、R⁶ ~ R⁹ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 18 のアリール基を示し、n は 1 ~ 50 の整数である) を示す。] で示されるシロキサンジイミドジカルボン酸 (3) を含む混合物と、一般式 (4 式)

【化 1 9】



[式中 R¹⁰ は、

【化 2 0】

20 を示す。] で示される芳香族ジイソシアネート (4) とを反応させて得られるミクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂である請求項 1 又は 2 記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) ポリアミドイミド樹脂 100 重量部、(B) 熱硬化性樹脂 10 ~ 100 重量部及び (C) 有機リン系化合物 2 ~ 20 重量部を含有してなる請求項 3 記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 5】 脂環式ジアミンのアミン当量が 60 ~ 100 g/mol である請求項 3 又は 4 記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

30 【請求項 6】 シロキサンジアミンのアミン当量が 400 ~ 2,500 g/mol である請求項 3 ~ 5 のいずれか記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

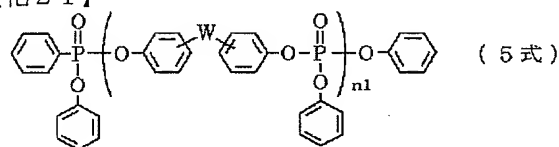
【請求項 7】 (B) 成分の熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂とその硬化促進剤又は硬化剤からなる請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 8】 エポキシ樹脂がリン含有エポキシ樹脂である請求項 7 記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 9】 (C) 成分の有機リン系化合物が一般式 (5 式)

(5 式)

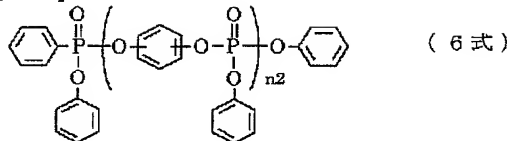
【化 2 1】



(式中、W はなし (単結合)、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、-S-、-SO₂-, -O-, 又は -N=N- である結合基を示し、n1 は 10 ~ 50 の整数である。)

50 で示されるリン酸エステル系化合物又は一般式 (6 式)

【化 2 2】



(式中、 $n2$ は 10～50 の整数である。) で示されるリン酸エステル系化合物である請求項 1～8 のいずれか記載の難燃性耐熱性樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれか記載の難燃性耐熱性樹脂組成物から形成される接着剤層を有する接着フィルム。

【請求項 11】 ポリイミドフィルムの片面又は両面に請求項 10 記載の接着剤層が積層された接着剤付きポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性耐熱性樹脂組成物、これを用いた接着フィルム及び接着剤付きポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、各種電子機器の小型化、軽量化が急速に進むのに伴って電子部品の搭載密度も高くなり、それに用いられる各種電子部品、材料に要求される特性も多様化してきている。このような中で特にプリント配線板は、配線占有面積が小型、高密度になり多層配線板化(ビルドアップ配線板)、フレキシブル配線板化(FPC)等の要求も益々高まってきている。これらの配線板は、製造工程において種々の接着剤あるいは接着フィルムを用いており、接着剤に使用される樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が主に挙げられる。しかしながら、これらの樹脂はいずれも耐熱性、電気絶縁性等の特性を満足させるのに不十分であった。

【0003】これに対して、優れた耐熱性と電気絶縁性を有するものとしてポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂系接着剤が知られているが、配線板製造工程における熱履歴によって被着体と接着剤間に熱応力が発生して配線基板に反りが生じるという問題があった。

【0004】更に、これまで各種プリント配線板用材料の難燃剤として、最も一般的に用いられているのは難燃効果の優れた臭素系化合物等のハロゲン系化合物ならびにアンチモン系化合物であった。しかしながら、ハロゲン系化合物は、最近の研究によって燃焼時に人体に有毒なダイオキシン等を含むガスを発生するため、その使用がヨーロッパ諸国を中心に制限されつつある。このような有毒ガスを発生させない難燃剤として、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機充填剤又はリン系化合物等が知られている。

【0005】しかしながら、これら化合物は十分な難燃

性を得るために目的の樹脂に対して大量に添加する必要がある。本来の樹脂の有する特性を大幅に低下させることがある。具体的には、水酸化アルミニウムは一般的に製造時に混入する可溶性ナトリウムのため、例えば各種配線板用接着剤の中でFPC用接着剤においては、長期高温高湿処理をすると被着体であるポリイミドフィルム表面上で加水分解反応が発生してポリイミドフィルム表面が脆弱化し、剥離強度が低下する事が知られている。更に、水酸化マグネシウムは、耐酸性を低下させることが一般的に知られている。また、リン系化合物の中でも良く知られているリン酸エステル類は可塑剤として機能し、耐熱性等を低下させるので種類及び使用量を制限する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用な優れた熱応力低下効果を有する難燃性耐熱性樹脂組成物を提供することにある。更には難燃助剤である有機リン系化合物によってハロゲンフリーで優れた難燃性を有し、且つ変性ポリアイミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性を有する各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用な難燃性耐熱性樹脂組成物を提供することにある。

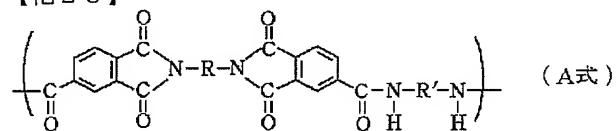
【0007】本発明の他の目的は、ハロゲンフリーで優れた耐熱性及び難燃性を有し、且つポリアイミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性を有する各種プリント配線板用に好適な接着フィルムを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、優れた接着性を有する各種プリント配線板に好適な更に耐熱性に優れる接着剤付きポリイミドフィルムを提供することにある。

【0009】

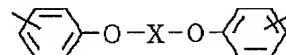
【課題を解決するための手段】本発明は、(A)一般式(A式)

【化 2 3】



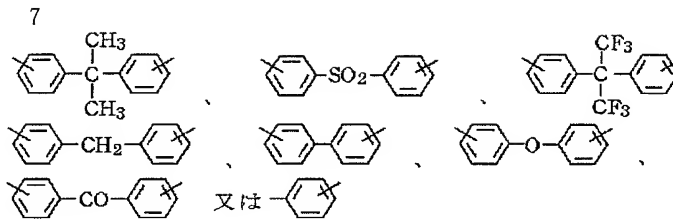
(式中、R及びR'は、各々独立に2価の有機基を示す。)で示される繰り返し単位を有し、全繰り返し単位中のR及びR'として、(A1)下記一般式

【化 2 4】



(式中、Xは

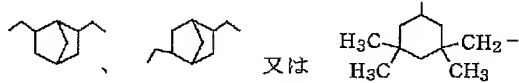
【化 2 5】



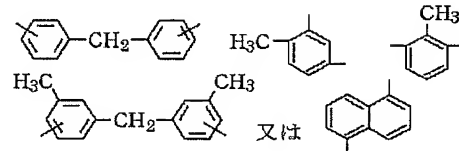
8

を示す。)で示される基と、(A2)下記式

【化26】



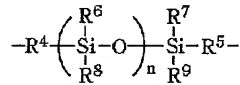
*



10

で示される基と、(A3)下記一般式

【化27】

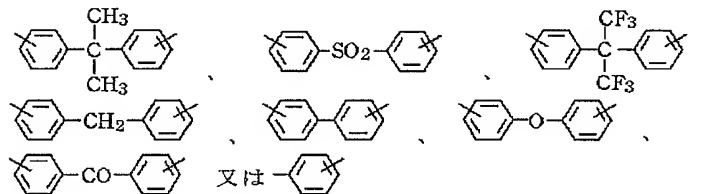


(式中、 R^4 及び R^5 は各々独立に2価の有機基を示し、 $R^6 \sim R^9$ は各々独立に炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基を示し、 n は1～50の整数である。)で示される基と、(A4)下記一般式

$$-R^{10}-$$

(式中、 R^{10} は、

【化28】

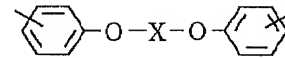


*

を示す。)で示される基の、少なくとも4種の2価の有機基を有し、ミクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂、(B)熱硬化性樹脂及び(C)有機リン系化合物を含有してなる難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。

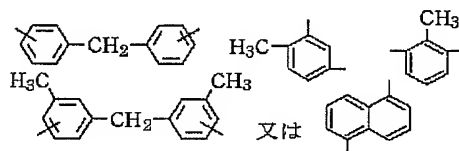
【0010】また、本発明は、(A)成分が、 R として

【化29】



(式中、 X は

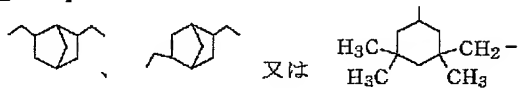
【化30】



30

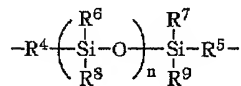
を示す。)で示される基と、(A2)下記式

【化31】



で示される基と、(A3)下記一般式

【化32】



(式中、 R^4 及び R^5 は各々独立に2価の有機基を示し、 $R^6 \sim R^9$ は各々独立に炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基を示し、 n は1～50の整数である。)で示される基とを有し、 R' として(A4)下記一般式

$$-R^{10}-$$

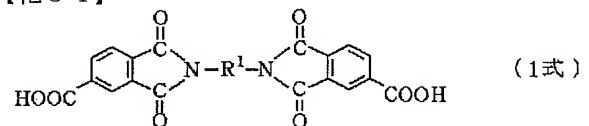
(式中、 R^{10} は、

【化33】

を示す。)で示される基を有する前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、(A)成分が、芳香族環を3個以上有する芳香族ジアミン、脂環式ジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られる一般式(1式)

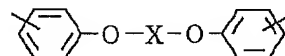
【化34】



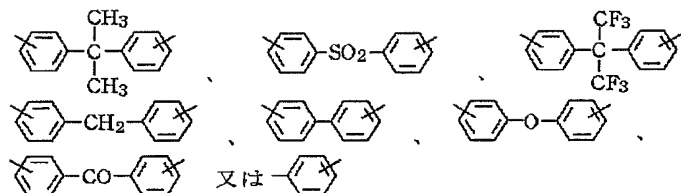
(1式)

(式中 R^1 は、

【化35】

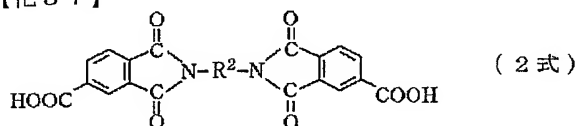


【化 3 6】



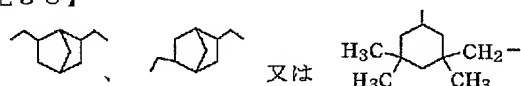
を示す)を示す。]で示される芳香族ジイミドジカルボン酸(1)、一般式(2式)

【化 3 7】



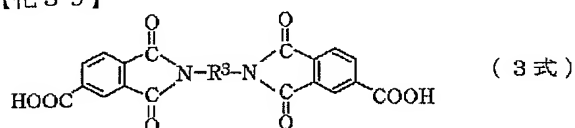
[式中R²は

【化 3 8】



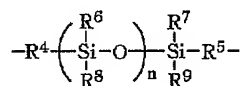
で示される脂環式ジイミドジカルボン酸(2)及び一般式(3式)

【化 3 9】



[式中R³は

【化 4 0】



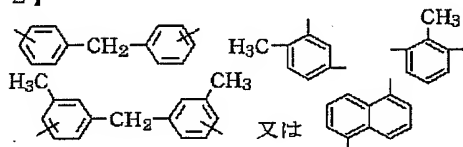
(ただしR⁴及びR⁵は各々独立に2価の有機基を示し、R⁶〜R⁹は各々独立に炭素数1〜20のアルキル基又は炭素数6〜18のアリール基を示し、nは1〜50の整数である。)を示す。]で示されるシロキサンジイミドジカルボン酸(3)を含む混合物と、一般式(4式)

【化 4 1】



[式中R¹⁰は、

【化 4 2】



を示す。]で示される芳香族ジイソシアネート(4)とを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂である前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。

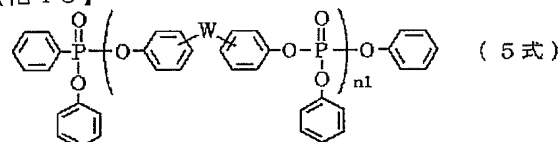
【0012】また、本発明は、(A)ポリアミドイミド樹脂100重量部、(B)熱硬化性樹脂10〜100重

量部及び(C)有機リン系化合物2〜20重量部を含有してなる前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。

10 【0013】また、本発明は、脂環式ジアミンのアミン当量が60〜100g/molである前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、シロキサンジアミンのアミン当量が400〜2,500g/molである前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は(B)熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂とその硬化促進剤又は硬化剤である前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、エポキシ樹脂がリン含有エポキシ樹脂である前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。

【0014】また、本発明は、(C)有機リン系化合物が一般式(5式)

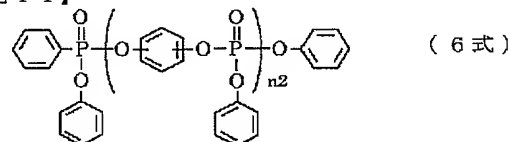
【化 4 3】



(式中、Wはなし(単結合)、炭素数1〜5のアルキレン基、-S-、-SO₂-, -O-, 又は-N=N-である結合基を示し、n1は10〜50の整数である。)

30 で示されるリン酸エステル系化合物又は一般式(6式)

【化 4 4】



(式中、n2は10〜50の整数である。)で示されるリン酸エステル系化合物である前記難燃性耐熱性樹脂組成物に関する。

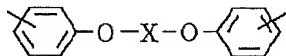
40 【0015】また、本発明は、前記難燃性耐熱性樹脂組成物から形成される接着剤層を有する接着フィルムに関する。また、本発明は、ポリイミドフィルムの片面又は両面に前記接着剤層が積層された接着剤付きポリイミドフィルムに関する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の難燃性耐熱性樹脂組成物は、(A)一般式(A式)で示される繰り返し単位を有し、マイクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂、(B)熱硬化性樹脂及び(C)有機リン系化合物を含有してなる。

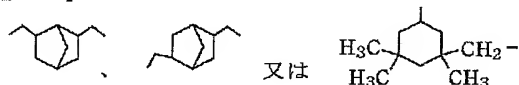
(A) 成分のポリアミドイミド樹脂は、一般式 (A式) で表される全繰返し単位中の R 及び R' として、(A 1) 下記一般式

【化 4 5】



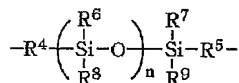
(式中、X は、上記と同じ意味を有する。) で示される基と、(A 2) 下記式

【化 4 6】



で示される基と、(A 3) 下記一般式

【化 4 7】



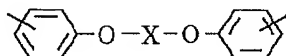
(式中、 $R^4 \sim R^9$ 及び n は上記と同じ意味を有する。) で示される基と、(A 4) 下記一般式

$-R^{10}-$ (式中、 R^{10} は、上記と同じ意味を有する。) で示される基の、少なくとも 4 種の 2 価の有機基を有する。

【0017】本発明に用いられる (A) 成分のポリアミドイミド樹脂は、(A式) で示される繰返し単位を有することから、ソフトセグメントであるシロキサンユニットと脂環族ユニット及びハードセグメントである芳香族ユニットからなり、マイクロ相分離構造 (海島構造) を有する。本明細書におけるマイクロ相分離構造とは、樹脂中に分散粒子が存在し、この分散粒子が島で、粒子のない部分が海を形成している構造を意味する。このマイクロ相分離構造における海は、シロキサンユニットからなり、島はシロキサンユニット以外のユニットからなると推定される。本発明の難燃性耐熱性樹脂組成物は、接着剤層を形成する際には、通常、溶媒に溶解した溶液として使用されるが、ポリアミドイミド樹脂は、難燃性耐熱性樹脂組成物の溶液を塗布して乾燥した後、又は乾燥後に難燃性耐熱性樹脂組成物を硬化させた後に上記マイクロ相分離構造となることが好ましい。接着剤層中のポリアミドイミド樹脂がこのマイクロ相分離構造を有することによって、特異的に応力緩和作用が発現し、高耐熱性を保持したまま優れた接着性を得ることが出来る。

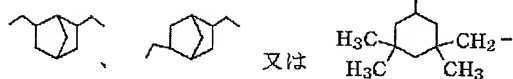
【0018】(A) 成分のポリアミドイミド樹脂としては、例えば、(A式) 中、R として (A 1) 下記一般式

【化 4 8】



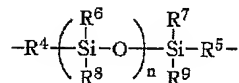
(式中、X は、上記と同じ意味を有する。) で示される基と、(A 2) 下記式

【化 4 9】

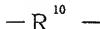


で示される基と、(A 3) 下記一般式

【化 5 0】



(式中、 $R^4 \sim R^9$ 及び n は、上記と同じ意味を有する。) で示される基とを有し、 R' として (A 4) 下記一般式



(式中、 R^{10} は、上記と同じ意味を有する。) で示される基を有するものがある。このようなポリアミドイミド樹脂は、例えば、芳香族環を 3 個以上有する芳香族ジアミン、脂環式ジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られる前記一般式 (1 式) の芳香族ジイミドジカルボン酸 (1)、前記一般式 (2 式) の脂環式ジイミドジカルボン酸 (2) 及び前記一般式 (3 式) のシロキサンジイミドジカルボン酸 (3) を含む混合物と、前記一般式 (4 式) の芳香族ジイソシアネート (4) とを反応させて得ることができる。

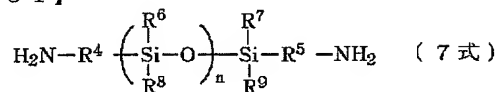
【0019】本発明で用いる芳香族環を 3 個以上有する芳香族ジアミンとしては、例えば、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (以下、BAPP と略す。)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、4, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン等が挙げられ、ポリアミドイミド樹脂の特性のバランスとコストの見地からは、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパンが特に好ましい。これらは単独で又は 2 種類以上組み合わせて使用される。

【0020】本発明で用いる脂環式ジアミンとしては、2, 5-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン又は 1-アミノ-3-アミノメチル-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが好ましい。ポリアミドイミド樹脂の特性バランスとコストの見地からは、2, 5-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン又は 2, 6-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンが好ましい。

【0021】本発明で用いるシロキサンジアミンは、下

記一般式(7式)で表されるものである。

【化51】



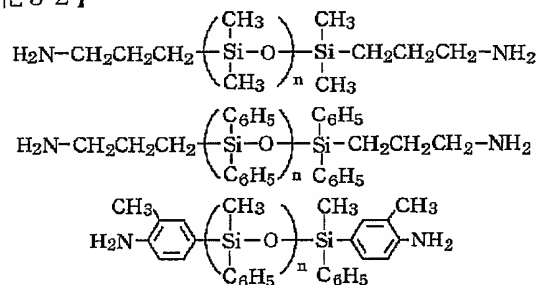
(式中 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ 及び n は、一般式(3式)におけると同じ意味を有する。)

【0022】上記一般式(A式)、(3式)及び(7式)中、 R^4 及び R^5 が示す2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数1~20のアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等の炭素数6~18のアリーレン基等が挙げられる。

【0023】上記一般式(A式)、(3式)及び(7式)中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ が示す炭素数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、これらの構造異性体が挙げられる。上記一般式(A式)、(3式)及び(7式)中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^9$ が示す炭素数6~18のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数6~18のアリール基、炭素数1~20のアルキル基等で置換されてもよい。

【0024】このようなシロキサンジアミンとしては下記式に示すもの等が挙げられる。

【化52】



(式中、 n は1~50の整数を示す。)

【0025】商業的に入手可能なものとしてはシロキサン系両末端アミンであるアミノ変性シリコンオイルX-22-161AS(アミン当量450、信越化学工業株式会社製商品名)、X-22-161A(アミン当量840、信越化学工業株式会社製商品名)、X-22-161B(アミン当量1540、信越化学工業株式会社製商品名)、BY16-853(アミン当量650、東

レダウコーニングシリコン株式会社製商品名)、BY16-853B(アミン当量2200、東レダウコーニングシリコン株式会社製商品名)などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。

【0026】ここで、(A)成分のポリアミドイミド樹脂に難燃性を付与し、更には接着性を向上させるマイクロ相分離構造を形成させるには、シロキサンジアミンのアミン当量を、400~2,500g/molとすることが好ましく、800~2,000g/molとすることがより好ましく、800~1,600g/molとすることが特に好ましい。これらの例としては、例えば、X-22-161A(アミン当量840)、X-22-161B(アミン当量1540)、以上信越化学工業株式会社製商品名等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。

【0027】前記一般式(4式)で表される芳香族ジイソシアネート(4)としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDIと略す)、4,4'-ビス(3-メチルフェニル)メタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(以下、TDIと略す)、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート等が挙げられ、可とう性付与及び結晶性防止の見地から、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。また、耐熱性の見地から、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートを上記芳香族ジイソシアネートに対して5~10mol%程度で併用することができる。

【0028】また、耐熱性の見地から、前記芳香族ジイミドジカルボン酸(1)、脂環式ジイミドジカルボン酸(2)及びシロキサンジイミドジカルボン酸(3)に加えて、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸も上記芳香族ジイミドジカルボン酸、脂環式ジイミドジカルボン酸及びシロキサンジイミドジカルボン酸の合計モル数に対して5~10mol%程度で併用することができる。

【0029】本発明で用いる(A)成分のマイクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂は、例えば、前記の芳香族環を3個以上有する芳香族ジアミン(1')、脂環式ジアミン(2')及びシロキサンジアミン(3')の混合物と無水トリメリット酸(以下、TMAと略す)とを非プロトン性極性溶媒の存在下に、50~90℃で0.2~1.5時間反応させ、さらに水と共沸可能な芳香族炭化水素を非プロトン性極性溶媒の0.1~0.5重量比で投入し、120~180℃で反応を行い、前記

一般式 (1 式) で表される芳香族ジイミドジカルボン酸 (1)、前記一般式 (2 式) で表される脂環式ジイミドジカルボン酸 (2) 及び前記一般式 (3 式) で表されるシロキサンジイミドジカルボン酸 (3) を含む混合物を製造し、ここに前記一般式 (4 式) で表される芳香族ジイソシアネート (4) を投入して前記の 3 種のジイミドジカルボン酸の混合物と 150～250℃程度で 0.5～3 時間程度反応させることで製造できる。

【0030】また、前記一般式 (1 式)、前記一般式 (2 式) 及び前記一般式 (3 式) で表される 3 種のジイミドジカルボン酸を含む混合物を製造した後、その溶液を 150～250℃程度に加熱することでその溶液から水と共沸可能な芳香族炭化水素を除去し、これと芳香族ジイソシアネート (4) との反応を行うことによって製造することもできる。また、ポリアミドイミド樹脂は非プロトン性極性溶媒を含むワニスであることが好ましい。

【0031】前記芳香族環を 3 個以上有する芳香族ジアミン (1')、脂環式ジアミン (2') 及びシロキサンジアミン (3') の混合物の混合比としては、(1') / (2') / (3') = (20.0～70.0) / (20.0～60.0) / (10.0～20.0) (各数値の単位はモル%であり (1')、(2') 及び (3') の合計量を 100 モル%とする。) であることが好ましい。この範囲から外れた割合の混合物を用いて得られる樹脂は、反りの発生又は難燃性の低下又はマイクロ相分離構造の消失又は分子量の低下の傾向がある。この割合の範囲は、(25.0～65.0) / (20.0～55.0) / (10.0～15.0) (モル%) であることがより好ましい。

【0032】さらに上記混合物と無水トリメリット酸 (TMA) とを反応させ、前記一般式 (1 式) の芳香族ジイミドジカルボン酸 (1)、前記一般式 (2 式) の脂環式ジイミドジカルボン酸 (2) 及び前記一般式 (3 式) のシロキサンジイミドジカルボン酸 (3) を含む混合物を得るための原料の使用量は、前記芳香族環を 3 個以上有する芳香族ジアミン (1')、脂環式ジアミン (2') 及びシロキサンジアミン (3') の合計モル数と TMA のモル数のモル比 ((1') + (2') + (3')) / TMA = 1 / 2.20～1 / 2.05 であることが好ましく、1 / 2.15～1 / 2.10 であることがより好ましい。このモル比が 1 / 2.20 未満では TMA が残存し、最終的に得られる樹脂の分子量が低下する傾向があり、1 / 2.05 を超えるとジアミンが

【0033】次いで前記一般式 (1 式) の芳香族ジイミドジカルボン酸 (1)、前記一般式 (2 式) の脂環式ジイミドジカルボン酸 (2) 及び前記一般式 (3 式) のシロキサンジイミドジカルボン酸 (3) を含む混合物

((1) + (2) + (3)) と前記一般式 (4 式) で表される芳香族ジイソシアネート (4) とを反応させ、ポリアミドイミド樹脂を得るためのモル比は、((1) + (2) + (3)) / (4) = 1 / 1.50～1 / 1.05 であることがより好ましく、1 / 1.3～1 / 1.1 であることがより好ましい。このモル比が 1 / 1.50 未満では得られる樹脂の分子量が低下する傾向があり、1 / 1.05 を超えると得られる樹脂の分子量が低下する傾向がある。

【0034】前記非プロトン性極性溶媒としては、芳香族環を 3 個以上有する芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、シロキサンジアミン、TMA と反応しない有機溶媒であることが好ましく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が例示できる。イミド化反応には、高温を要するため沸点の高い、N-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせて使用される。

【0035】これらの非プロトン性極性溶媒中に含まれる水分量は 0.1～0.2 重量%とすることが好ましい。この水分量が 0.2 重量%を超えると TMA が水和して生成するトリメリット酸により、十分に反応が進行せず、ポリマーの分子量が低下する傾向がある。また、本発明で使用する非プロトン性極性溶媒の使用量は、芳香族環を 3 個以上有する芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、シロキサンジアミン及び TMA の総量に対して、2.1～2.5 倍量の範囲になることが好ましく、2.2～2.4 倍量の範囲になることがより好ましい。この使用量が 2.2 倍量未満では TMA の溶解性が低下し、十分な反応が行えなくなる傾向があり、2.6 倍量を超えると工業的製造法として不利である傾向がある。

【0036】前記芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0037】(A) 成分のマイクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量は、30,000～300,000 であることが好ましく、40,000～200,000 であることがより好ましく、50,000～100,000 であることが特に好ましい。重量平均分子量が 30,000 未満であるとフィルム状態での強度や可とう性の低下、タック性の増大及びマイクロ層分離構造が消失する傾向があり、300,000 を超えるとフィルム状態での可とう性及び接着性が低下する傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算されたものである。

【0038】本発明で用いる (B) 成分の熱硬化性樹脂としては、(A) 成分のマイクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂骨格中のアミド基と熱等によって反応

すれば制限はなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びその変性物、ビキシレニルジグリシジルエーテル、YDC1312（東都化成（株）製、商品名）、エポトートYD-8125（東都化成（株）製、商品名）、TMH574（住友化学工業（株）製、商品名）、エピコート1031S（油化シェルエポキシ（株）製、商品名）等の芳香族系エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の脂肪族系エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート等の複素環式エポキシ化合物などが挙げられる。このうち接着性及び耐熱性の見地からは芳香族系エポキシ樹脂が好ましく、さらには難燃性の見地から分子内にリン原子を含有する芳香族系エポキシ樹脂が特に好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0039】上記エポキシ樹脂としては、例えば、リン含有エポキシ樹脂ZX-1548-1（リン含有量：2.0重量%）、ZX-1548-2（リン含有量：2.5重量%）、ZX-1548-3（リン含有量：3.0重量%）、ZX-1548-4（リン含有量：4.0重量%）（以上、東都化成株式会社製商品名）等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。リン含有エポキシ樹脂のリンの含有量は、1~30重量%であることが好ましく、2~20重量%であることがより好ましい。また、エポキシ樹脂は、エポキシ当量が200~500であることが好ましく、250~400であることがより好ましく、分子量又は重量平均分子量が100~2000であることが好ましく、150~1500であることがより好ましい。

【0040】上記（B）成分の熱硬化性樹脂の配合量は、（A）成分のミクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂100重量部に対して10~100重量部であることが好ましく、20~80重量部であることがより好ましく、30~50重量部であることが特に好ましい。この配合量が10重量部未満では、難燃性が不十分となり、かつ硬化剤としての機能が低下する傾向があり、100重量部を超えると硬化後の樹脂の架橋構造が密となり、脆弱化する傾向がある。

【0041】本発明で用いる（B）成分の熱硬化性樹脂としては、さらに上記の樹脂に加えて硬化促進剤又は硬化剤を使用することが好ましい。上記硬化促進剤としては、（B）成分のリン含有エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と反応するもの、又は、（A）成分と（B）成分との硬化反応を促進させるものであれば特に制限はなく、例えば、エポキシ樹脂用の硬化促進剤としては、アミン類、イミダゾール類が使用できる。これらは単独で又は

2種類以上組み合わせて使用される。上記アミン類としては、例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。上記イミダゾール類としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。

【0042】上記硬化促進剤の配合量は、アミン類の場合はアミンの活性水素の当量とリン含有エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂のエポキシ当量が、それぞれほぼ等しくなる量が好ましい。イミダゾールの場合は、リン含有エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂100重量部に対して、0.1~2.0重量部であることが好ましい。この配合量は、少なければ未硬化のリン含有エポキシ樹脂が残存して、架橋樹脂のガラス転移温度が低くなり、多すぎると未反応の硬化促進剤が残存して、ポットライフ、絶縁性等が低下する傾向がある。エポキシ樹脂用の硬化剤としては、例えばアミン、ポリアミド、酸無水物及びフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が使用できるが、特にフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が好ましく、その量はエポキシ樹脂100重量部に対して5~20重量部配合することが好ましい。

【0043】本発明に使用される（C）成分の有機リン系化合物としては、例えば、前記一般式（5式）で表されるリン酸エステル系化合物、前記一般式（6式）で示されるリン酸エステル系化合物、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、CR-733S、CR-741、CR-747、PX-200（以上、大八化学工業株式会社製商品名）等のリン酸エステル系化合物、SP-703、SP-601（四国化成工業株式会社製商品名）、「レオフォス」シリーズの35、50、65、95、110（以上、味の素株式会社製商品名）等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。

【0044】前記一般式（5式）及び前記一般式（6式）中において、化合物中のベンゼン環は炭素数1~5のアルキル基等の置換基を有していてもよい。この置換基が2つ以上の場合は、2つ以上の置換基は各々同一でも相違してもよい。上記炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペ

10

20

30

40

50

ンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

【0045】上記(C)成分の有機リン系化合物の配合量は、(A)成分のマイクロ相分離構造を有するポリアミドイミド樹脂100重量部に対して2~20重量部であることが好ましく、2~10重量部であることがより好ましく、2~5重量部であることが特に好ましい。この配合量が2重量部未満では、難燃性が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると接着性、はんだ耐熱性が低下する傾向がある。

【0046】本発明では、上記の(A)、(B)及び(C)成分を有機溶剤中で混合して、固形分20~40重量%程度の難燃性耐熱性樹脂組成物の溶液とすることが好ましい。上記有機溶剤としては、溶解性が得られるものであれば特に制限はなく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、アセトン等が挙げられる。

【0047】また、本発明の非ハロゲン難燃性耐熱性樹脂組成物には上記各成分の他に必要に応じて、カップリング剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、イオントラップ剤等を適宜配合しても良い。

【0048】本発明の難燃性耐熱性樹脂組成物を用いて接着剤層を形成するには、例えば、そのまま被接着物に塗布して接着剤層を形成してもよいし、接着剤層が支持基材上に形成された接着フィルムの形態にして難燃性耐熱性樹脂組成物からなる接着剤層を積層することによって接着剤層を形成してもよい。また、接着フィルムを使用する時は積層してから支持基材を除去してもよいし、積層する前に除去してもよい。

【0049】本発明の接着剤層を有する接着フィルムは、例えば、支持基材上に、所定の有機溶剤に溶解した難燃性耐熱性樹脂組成物を塗布後、加熱又は熱風吹き付けにより溶剤を乾燥させて作製することができる。有機溶剤を乾燥させる際の加熱条件は、難燃性耐熱性樹脂組成物が硬化しないか、又は硬化してもB-ステージ状態までしか硬化しない条件とする。通常、加熱温度は、120~140℃とすることが好ましい。上記支持基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、テフロン(登録商標)フィルム、離型紙、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔等が挙げられる。支持基材の厚みは10~150μmが好ましい。なお、支持基材にはマット処理、コロナ処理、離型処理を施してもよい。

【0050】上記有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば特に制限はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、

プロピレングリコールモノメチルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。

【0051】上記支持基材上に積層された難燃性耐熱性樹脂組成物からなる接着剤層の厚みは5~50μmであることが好ましく、10~40μmであることがより好ましい。上記接着フィルムの形態としては、例えば、ある一定の長さで裁断されたシート状、ロール状等が挙げられる。保存性、生産性及び作業性の見地からは、難燃性耐熱性樹脂組成物からなる接着剤層に保護フィルムをさらに積層し、ロール状に巻き取って貯蔵することが好ましい。上記保護フィルムとしては、例えば、支持基材と同じく、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、テフロン(登録商標)フィルム、離型紙が挙げられる。上記保護フィルムの厚みは10~100μmであることがより好ましい。なお、保護フィルムにはマット処理、コロナ処理、離型処理を施してもよい。

【0052】本発明の接着フィルムの接着剤層は、例えば、ポリイミドフィルム等に積層することで接着剤付きポリイミドフィルムとすることができ、例えば、フレキシブル配線板用カバーレイフィルムならびにベースフィルムとすることができる。さらには金属箔を積層することでフレキシブル配線板用基板等とすることもできる。また、ポリイミドフィルム等のフィルムの両面に接着剤層を積層し、両面に接着剤層を有する接着剤付きフィルムを作製することもできる。

【0053】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0054】(合成例1~4) 還流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を3個以上有するジアミンとしてBAPP(2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)、脂環式ジアミンとしてNBDA(三井化学株式会社製商品名、2, 6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、アミン当量77)、シロキサンジアミンとして反応性シリコーンオイルX-22-161-B(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量1540、(3式)中、R⁴及びR⁵:プロピレン基、R⁶~R⁹:メチル基)、TMA(無水トリメリット酸)、非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン、水分含量:0.1重量%)及びγ-BL(γ

ーブチロラクトン、水分含量：0.1重量%)をそれぞれ表1に示した配合比で仕込み、80℃で30分間攪拌した。そして、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間還流させた。

【0055】水分定量受器に水が約3.6ml以上溜まっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器に溜まっている流出水を除きながら、約190℃まで温度を上げてトルエンを除去し *

*た。その後、溶液を室温に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)及びTDI(2,4-トリレンジイソシアネート)を表1に示した量を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂のNMP/γ-BL溶液A-1～A-5を得た。

【0056】

【表1】

項目	配合(重量部)			
	A-1	A-2	A-3	A-4
BAPP*1	56.0	38.6	24.6	27.9
NBDA*2	8.1	12.2	16.9	10.5
X-22-161B*3	65.1	76.8	92.8	105.4
TMA*4	85.7	80.8	81.4	69.4
NMP*5	408.6	400.1	414.2	409.2
γ-BL*6	102.2	100.1	103.4	102.3
MDI*7	37.8	35.6	35.9	30.6
TDI*8	17.5	16.6	16.6	14.2
加熱残分(重量%)	32.0	32.0	32.0	34.0
重量平均分子量	85,000	80,000	75,000	40,000

*1:2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

*2:NBDA(三井化学(株)製商品名、アミン当量77)

*3:反応性シリコンオイル(信越化学工業(株)製商品名、アミン当量1540)

*4:無水トリメリット酸

*5:N-メチル-2-ピロリドン

*6:γ-ブチロラクトン

*7:4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

*8:2,4-トリレンジイソシアネート

【0057】(実施例1～3及び比較例1～2)合成例1～4で得られたポリアミドイミド樹脂溶液(A-1～A-4)に対して表2に示す材料を配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡のため室温で24時間静置して難燃性耐熱性樹脂組成物溶液を得た。ま

た、得られた難燃性耐熱性樹脂組成物溶液を厚さ50μmのテフロン(登録商標)フィルム(ニチアス株式会社製商品名:ナフロンテープTOMBO9001)に乾燥後の膜厚が20μmになるように塗布し、130℃で4分間乾燥させたものを作製して、乾燥機で160℃×120分間硬化させ、テフロン(登録商標)フィルム付き硬化フィルムを得、テフロン(登録商標)フィルムを剥がした硬化フィルムを液体窒素中で破断した。この破断面を走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したところ、ポリアミドイミド樹脂溶液A-1～A-3を用いたものはマイクロ相分離構造を有していることが確認され、A-4を用いたものはマイクロ相分離構造を有していないことが確認された。

【0058】

【表2】

配合量(重量部)

項目		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
(A)成分	変性ポリアミドイミド樹脂溶液(A-1) (固形分32重量%)	219	-	-	-	-
	変性ポリアミドイミド樹脂溶液(A-2) (固形分32重量%)	-	219	-	-	-
	変性ポリアミドイミド樹脂溶液(A-3) (固形分32重量%)	-	-	219	-	-
	変性ポリアミドイミド樹脂溶液(A-4) (固形分34重量%)	-	-	-	206	-
(B)成分	リン含有エポキシ樹脂 :ZX-1548-2*9	30	30	30	30	70
(C)成分	ビフェニル型リン酸エステル :CR-747*10	5	5	5	5	8
その他成分	ジシアンジアミド	0.15	0.15	0.15	0.15	-
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	フェノールノボラック樹脂 :TD2131*11	-	-	-	-	30
	トリフェニルホスフィン	-	-	-	-	1

*9:東都化成(株)製商品名

*10:大八化学工業(株)製商品名(一般式(5式)に含まれるもの)

*11:大日本インキ化学工業(株)製商品名

【0059】また、得られた難燃性耐熱性樹脂組成物溶液を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン株式会社製商品名:カプトン100H)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で4分間乾燥させたものを作製して、さらに35 μ mの圧延銅箔(日鉱グールドホイール株式会社製商品名:BHY-22B-T)の粗化面側を張り合わせ、温度140℃、圧力490kPa(5kgf/cm²)で熱ロールラミネートを行って仮接着し、乾燥機で160℃×120分間硬化させ、試料とした。(試料A)

【0060】また、得られた難燃性耐熱性樹脂組成物溶液を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン株式会社製商品名:カプトン100H)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で4分間乾燥させたものを作製して、さらに35 μ mの圧延銅箔(日鉱グールドホイール株式会社製商品名:BHY-22B-T)の光沢面側を張り合わせ、温度140℃、圧力490kPa(5kgf/cm²)で熱ロールラミネートを行って仮接着し、乾燥機で160℃×120分間硬化させ、試料とした。(試料B)

【0061】また、得られた難燃性耐熱性樹脂組成物溶液を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン株式会社製商品名:カプトン100H)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で4分間乾燥させたものを作製して、乾燥機で160℃×120分間硬化させ、試料とした。(試料C)

【0062】また、得られた難燃性耐熱性樹脂組成物溶

液を厚さ50 μ mのテフロン(登録商標)フィルム(ニチアス株式会社製商品名:ナフロンテープTOMBO9001)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で4分間乾燥させたものを作製して、乾燥機で160℃×120分間硬化させ、テフロン(登録商標)フィルム付き硬化フィルムを得、テフロン(登録商標)フィルムを剥がして試料とした。(試料D)

【0063】また、得られた難燃性耐熱性樹脂組成物溶液を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン株式会社製商品名:カプトン100H)に乾燥後の膜厚が25 μ mになるように塗布し、130℃で4分間乾燥させたものを作製して、試料とした。(試料E)

【0064】これら試料を用いて、接着性(試料A、B)、はんだ耐熱性(試料A)、難燃性(試料C)、ガラス転移温度(試料D)、及び貯蔵弾性率(試料D)、乾燥後の反り(試料E)を測定し、その結果を表3に示した。これら特性の測定方法、条件を次に示す。

【0065】(接着性)

試料A(試料構成:ポリイミドフィルム/難燃性耐熱性樹脂組成物/圧延銅箔粗化面)、試料B(試料構成:ポリイミドフィルム/難燃性耐熱性樹脂組成物/圧延銅箔光沢面)を用いて90°方向の引き剥がし試験を圧延銅箔引きで下記条件で行い、圧延銅箔粗化面、圧延銅箔光沢面及びポリイミドフィルムとの剥離強度(kN/m)を測定した。

測定温度:25℃、剥離速度:50mm/min

【0066】(はんだ耐熱性)

試料A(試料構成:ポリイミドフィルム/難燃性耐熱性樹脂組成物/圧延銅箔粗化面)を用いて300℃のはんだ浴に3分間、試料を浸漬し、ふくれ、はがれ等の外観異常の有無を調べた。

○：ふくれ、はがれ等の外観異常無し

×：ふくれ、はがれ等の外観異常有り

【0067】（難燃性）

試料C（試料構成：ポリイミドフィルム／難燃性耐熱性樹脂組成物）を用いてUL94難燃性規格に準拠して難燃性グレードを測定した。

【0068】（ガラス転移温度及び貯蔵弾性率）

試料D（試料構成：硬化フィルムのみ）を用いて動的粘弾性測定（レオメトリック株式会社製商品名）を下記条件で行った。ガラス転移温度（ T_g ）は $\tan \delta$ ピーク
10の最大値を用いた。

測定モード：引張り、チャック間距離：22.5m *

項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
乾燥後の反り	△	△	○	○	×
難燃性(UL94)	V-0	V-0	V-0	非難燃	V-0
接着性(kN/m)	圧延銅箔 粗化面	1.4	1.3	1.3	1.0
	圧延銅箔 光沢面	1.3	1.2	1.2	0.9
	ポリイミドフィルム	1.6	1.6	1.5	1.2
ガラス転移温度(°C)	165	155	145	120	150
貯蔵弾性率(MPa)	1000	1300	1000	500	1600
はんだ耐熱性 300°C	○	○	○	×	×

【0071】

【発明の効果】本発明の難燃性耐熱性樹脂組成物は、熱応力低減効果を有する脂環式ユニット及びシロキサンユニットを含むポリアミドイミド樹脂を含有することから、優れた熱応力低減効果を示し、各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用な難燃性耐熱性樹脂組成物である。更には本発明の難燃性耐熱性樹脂組成物は、
30ポリアミドイミド樹脂の芳香族ユニット及びシロキサンユニットに由来する難燃効果を示し、また、難燃助剤である有機リン系化合物によってハロゲンフリーで優れた難燃性を有し、且つポリアミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性を有し、各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用※

* m、測定温度：-50～300°C、

昇温速度：5°C/分、測定周波数：10Hz、試料サイズ：5mm幅×20mm長

【0069】（乾燥後の反り）

試料E（試料構成：ポリイミドフィルム／難燃性耐熱性樹脂組成物）を水平なところに置き、試料の反り高さを測定した。

○：反り無し（高さ0mm）

△：反り若干あり（高さ<10mm）

×：反り有り（高さ>10mmでカール状）

【0070】

【表3】

※である。

【0072】本発明の接着フィルムは、優れた熱応力低減効果を有し、各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用であり、ハロゲンフリーで優れた難燃性を有し、且つポリアミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性を有する。

【0073】本発明の接着剤付きポリイミドフィルムは、耐熱性に優れるとともに優れた熱応力低減効果を有し、各種プリント配線板用接着剤、接着フィルムに有用であり、ハロゲンフリーで優れた難燃性を有し、且つポリアミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08J 7/04
C08K 5/521
C08L 63/00

識別記号

CFG

FI

C08J 7/04
C08K 5/521
C08L 63/00

テーマコード（参考）

CFGF
A

F ターム(参考) 4F006 AA39 AB34 AB38 AB55 BA01
BA04 CA08
4F100 AH10B AH10C AK01B AK01C
AK49A AK50B AK50C AK53B
AK53C AL05B AL05C BA03
BA06 BA10B BA10C CA02B
CA02C CB00B CB00C GB41
JB13B JB13C JJ03B JJ03C
JJ07B JJ07C JL11
4J002 AA022 CD002 CD012 CD042
CD052 CD062 CD112 CD142
CM041 CQ013 EJ037 EN077
ER027 ET017 EU117 EW046
FD133 FD136 FD147 FD157
GJ01 GQ01
4J034 BA06 CA24 CB03 CB07 CC12
CC26 CC28 CC33 CC44 CC45
CC52 CC53 CC54 CC61 CC68
CC69 CD04 CD05 CD09 CD12
CD15 DM01 HA01 HA07 HC12
HC13 HC61 HC64 HC67 HC71
QA07 QB17 RA08 RA14
4J036 AA01 AB01 AB10 AB17 AC01
AC05 AD08 AD21 AF06 AF08
AG06 CC02 DA01 DA02 DB06
DC03 DC10 DC25 DC31 DC41
FA12 FB07 FB14 JA06 JA08